

2

PATENT

11000 U.S. PTO
09/988404
11/19/01

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of

Hiroko SUZUKI et al.

Serial No.: New Application

Group Art Unit: Unassigned

Filed: November 19, 2001

Examiner: Unassigned

For: FILM PROVIDED WITH HARDCOAT AND
PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

CLAIM FOR PRIORITY

Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application filed in the following country is hereby requested for the above-identified application and the priority provided in 35 U.S.C. 119 is hereby claimed:

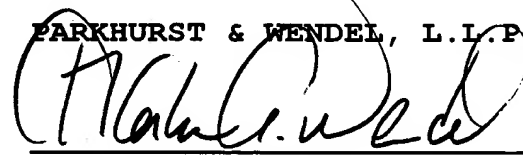
Japanese Patent Appln. No. 2000-354367 filed November 21, 2000.

In support of this claim, a certified copy of said original foreign application is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the requirements of 35 U.S.C. 119 have been fulfilled and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of this document.

Respectfully submitted,

PARKHURST & WENDEL, L.L.P.



Charles A. Wendel

Registration No. 24,453

November 19, 2001

Date

CAW/mhs

Attorney Docket No. DAIN:657

PARKHURST & WENDEL, L.L.P.
1421 Prince Street, Suite 210
Alexandria, Virginia 22314-2805
Telephone: (703) 739-0220

2



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年11月21日

出 願 番 号

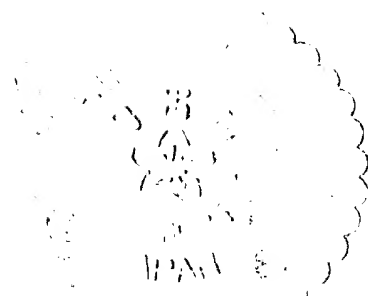
Application Number:

特願2000-354367

出 願 人

Applicant(s):

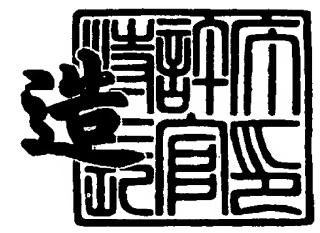
大日本印刷株式会社



2001年10月26日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3094926

【書類名】 特許願

【整理番号】 P002190

【あて先】 特許庁長官 近藤 隆彦 殿

【国際特許分類】 G02B 1/10
B32B 7/00

【発明者】

【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内

【氏名】 鈴木 裕子

【発明者】

【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内

【氏名】 荒川 文裕

【特許出願人】

【識別番号】 000002897

【氏名又は名称】 大日本印刷株式会社

【代表者】 北島 義俊

【代理人】

【識別番号】 100111659

【弁理士】

【氏名又は名称】 金山 聡

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013055

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9808512

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ハードコート層を有するフィルムおよびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 透明基材フィルム上に、紫外線硬化性樹脂組成物の硬化物からなり、前記透明基材フィルムが吸収する紫外波長域以外の紫外波長域で光重合を開始し得る光重合開始剤の残渣を含有するハードコート層が積層されており、前記ハードコート層の上面に、滑り剤を含有する滑り層を有することを特徴とするハードコート層を有するフィルム。

【請求項 2】 前記滑り層は、前記ハードコート層の上面付近に前記滑り剤を含有することにより構成され、かつ、前記上面に近づくほど前記滑り剤の含有量が多いことを特徴とする請求項 1 記載のハードコート層を有するフィルム。

【請求項 3】 前記滑り剤がシリコンであることを特徴とする請求項 1 または 2 記載のハードコート層を有するフィルム。

【請求項 4】 前記透明基材フィルムが波長 3 5 0 n m 未満の紫外線を吸収するものであり、前記光重合開始剤が波長 3 5 0 n m ~ 4 5 0 n m の波長域の紫外線を吸収するものであることを特徴とする請求項 1 ~ 3 いずれか記載のハードコート層を有するフィルム。

【請求項 5】 前記ハードコート層の表面に微細な凹凸が形成されていることを特徴とする請求項 1 ~ 4 いずれか記載のハードコート層を有するフィルム。

【請求項 6】 透明基材フィルム上に、前記透明基材フィルムが吸収する紫外波長域以外の紫外波長域で光重合を開始し得る光重合開始剤を含有する紫外線硬化性樹脂組成物を適用して紫外線硬化性層を形成し、形成後、前記紫外線硬化性層上を酸素不透過性素材で被覆し、被覆後、透明基材フィルム側より紫外線を照射して前記紫外線硬化性層を硬化させ、しかる後に、硬化した前記紫外線硬化性層側より、紫外線を照射することを特徴とするハードコート層を有するフィルムの製造方法。

【請求項 7】 前記紫外線硬化性層を形成するための紫外線硬化性樹脂組成物として、滑り剤を含有するものを適用することにより、前記紫外線硬化性層内の滑り剤をブリードアウトさせることを特徴とする請求項 6 記載のハードコート

層を有するフィルムの製造方法。

【請求項 8】 前記透明基材フィルムが波長 3 5 0 n m 未満の紫外線を吸収するものであり、前記光重合開始剤が波長 3 5 0 n m ～ 4 5 0 n m の波長域の紫外線を吸収するものであることを特徴とする請求項 6 または 7 記載のハードコート層を有するフィルムの製造方法。

【請求項 9】 前記酸素不透過性素材として、その前記紫外線硬化性層に接する側が、微細な凹凸を有するものであるものを使用することを特徴とする請求項 6 ～ 8 いずれか記載のハードコート層を有するフィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、種々のプラスチックフィルム等の表面に塗装を施し、耐擦傷性等の硬度や耐汚染性等の、物理的および化学的な性状を向上させ耐久性の高いハードコート層を有するフィルム、および製造方法に関するものである。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

ハードコート層を有するフィルムは、種々の物品に貼って使用され、その物品の外観が見えるよう、あるいは表示機器等に貼る場合であれば、その表示内容が見えるよう、全体としては無色透明、もしくは有色透明であり、かつ、表面には耐久性の高い硬化性樹脂の硬化皮膜を有したものである。

【 0 0 0 3 】

こうしたハードコート層を有するフィルムを製造するには、熱硬化性樹脂や紫外線硬化性樹脂を用いて塗膜を形成し、前者の場合には加熱を施し、後者の場合には紫外線の照射を行なって塗膜を架橋させることにより、必要な耐久性を付与している。最近では、製造時の処理速度の点から、紫外線硬化性樹脂を用いて形成された塗膜に、紫外線の照射を行なって、製造することが多い。

【 0 0 0 4 】

紫外線がよく利用されるのは、紫外線光源が電子線源にくらべて、コンパクトで、安全であり、かつ安価に入手できる等の理由によるが、紫外線は、物質を透

過する能力が電子線にくらべて劣るため、紫外線吸収性の物質が介在すると、照射の効率が低下し、十分な硬化が達成されないことから、硬化した塗膜の耐久性が今一つであり、より一層の向上が求められている。

【0005】

また、ハードコート層を形成する際に、透明基材フィルム上に紫外線硬化性塗膜を形成した後、透明基材フィルム側から紫外線を照射しようとする、透明基材フィルムとして使用するプラスチックフィルムには、フィルム自身を紫外線による劣化から守るため、紫外線吸収剤が練り込まれているものが多く、透明基材フィルム側からの紫外線の照射による塗膜の硬化は、塗膜側からの照射によるよりも効率が悪い。

例えば、可視光に対する透明性がよく、光学的用途によく使用されるトリアセチルセルロースフィルムは、ベンゾトリアゾール系等の紫外線吸収剤を含んでおり、340nm～350nm前後の範囲の紫外線を吸収する。

【0006】

そこで、紫外線硬化性塗膜側から紫外線を照射すれば、透明基材フィルムにより紫外線が吸収される問題は解消するが、塗膜側を被覆せずに紫外線を照射すると、空気中の酸素の存在により重合が阻害されて、重合度が充分に向上せず、このため、ハードコート層としての十分な耐久性が得られない不利が避けられないし、また、塗膜側を透明プラスチックフィルム等で被覆しようとする、塗膜が付着しがちであるため、被覆材の透明プラスチックフィルムが消耗品となってしまう、素材の無駄になる。

【0007】

ところで、ハードコート層を有するフィルムには、ハードコート層上に屈折率の異なる金属薄膜等を複数層積層して、反射防止フィルムとし、各種のディスプレイの表面に貼って使用することがある。

このディスプレイ用の反射層防止フィルムの場合、表側からの入射光線の反射は、複数層積層した金属薄膜により防止されるが、裏側からのディスプレイによる光が、特定の箇所で高輝度になって見えることを防止する意味で、光拡散剤を練り込むか、ハードコート層の表面に微細な凹凸を形成する必要がある。

【 0 0 0 8 】

前者の光拡散剤を練り込む方法においては、光拡散剤を絶えず一定の割合で使用するが、製造管理上難しい。

後者においては、透明な凹凸フィルムを紫外線硬化性塗膜上にかぶせ、凹凸フィルム側から紫外線を照射することにより、凹凸を賦型できるが、やはり、凹凸フィルムに塗膜の素材が付着しやすく、消耗品となるため、資材の無駄がある。

そこで、一旦、塗膜を硬化させてからエンボス版を使用して凹凸を賦型するにすれば、凹凸フィルムが消耗品となる不利はなくなるが、塗膜がすでに硬化しているので、賦型による凹凸の再現性が不十分となる。

【 0 0 0 9 】

また、ハードコート層を構成するための紫外線硬化性樹脂組成物や硬化方法を検討して改善を図っても、耐擦傷性の向上には限りがあり、格段の向上は望めなかった。

【 0 0 1 0 】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明においては、ハードコート層を有するフィルムとして、製造時に、塗膜に付着しやすい透明プラスチックフィルムが不要で、耐久性の高いものを提供すること、製造時に、塗膜に付着しやすいフィルムが不要でありながら、表面が平坦であるか、もしくはエンボスが施され、しかも十分に型面の凹凸を再現した凹凸が付与されたものを提供することを課題とするものである。

また、本発明においては、高価な素材を使用したり、複雑な工程を経ることなく、滑り性を向上させて、見かけの耐擦傷性を向上させることを課題とするものである。

さらにまた、本発明においては、上記のようなハードコート層を有するフィルムを効率よく製造し得る製造方法を提供することを課題とするものである。

【 0 0 1 1 】

【課題を解決する手段】

本発明においては、透明基材フィルム上に積層する紫外線硬化性層中に、光重合開始剤として、例えば、350nm～450nmの波長域で有効な光重合開始

剤を含有させて使用することにより、上記の課題を解決することができた。

また、本発明においては、適用する紫外線硬化性層中に、滑り剤を含有させることにより、上記の課題を解決することができた。

さらに、本発明においては、紫外線硬化性層を硬化させる際に、透明基材フィルム側からの紫外線照射を行なった後に、紫外線硬化性層側からの照射を行なうことにより、ハードコート層の表面硬度をより向上させることができた。

また、このように紫外線照射を分けて行なうことにより、滑り剤をハードコート層表面に有効にブリードさせることが可能になり、滑り剤の配合効果を充分、発揮できることができた。

【 0 0 1 2 】

第 1 の発明は、透明基材フィルム上に、紫外線硬化性樹脂組成物の硬化物からなり、前記透明基材フィルムが吸収する紫外波長域以外の紫外波長域で光重合を開始し得る光重合開始剤の残渣を含有するハードコート層が積層されており、前記ハードコート層の上面に、滑り剤を含有する滑り層を有することを特徴とするハードコート層を有するフィルムに関するものである。

第 2 の発明は、第 1 の発明において、前記滑り層は、前記ハードコート層の上面付近に前記滑り剤を含有することにより構成され、かつ、前記上面に近づくほど前記滑り剤の含有量が多いことを特徴とするハードコート層を有するフィルムに関するものである。

第 3 の発明は、第 1 または第 2 の発明において、前記滑り剤がシリコンであることを特徴とする請求項 1 または 2 記載のハードコート層を有するフィルムに関するものである。

第 4 の発明は、第 1 ～第 3 いずれかの発明において、前記透明基材フィルムが波長 3 5 0 n m 未満の紫外線を吸収するものであり、前記光重合開始剤が波長 3 5 0 n m ～ 4 5 0 n m の波長域の紫外線を吸収するものであることを特徴とするハードコート層を有するフィルムに関するものである。

第 5 の発明は、第 1 ～第 4 いずれかの発明において、前記ハードコート層の表面に微細な凹凸が形成されていることを特徴とするハードコート層を有するフィルムに関するものである。

第6の発明は、透明基材フィルム上に、前記透明基材フィルムが吸収する紫外波長域以外の紫外波長域で光重合を開始し得る光重合開始剤を含有する紫外線硬化性樹脂組成物を適用して紫外線硬化性層を形成し、形成後、前記紫外線硬化性層上を酸素不透過性素材で被覆し、被覆後、透明基材フィルム側より紫外線を照射して前記紫外線硬化性層を硬化させ、しかる後に、硬化した前記紫外線硬化性層側より、紫外線を照射することを特徴とするハードコート層を有するフィルムの製造方法に関するものである。

第7の発明は、第6の発明において、前記紫外線硬化性層を形成するための紫外線硬化性樹脂組成物として、滑り剤を含有するものを適用することにより、前記紫外線硬化性層内の滑り剤をブリードアウトさせることを特徴とするハードコート層を有するフィルムの製造方法に関するものである。

第8の発明は、第6または第7の発明において、前記透明基材フィルムが波長350nm未満の紫外線を吸収するものであり、前記光重合開始剤が波長350nm～450nmの波長域の紫外線を吸収するものであることを特徴とするハードコート層を有するフィルムの製造方法に関するものである。

第9の発明は、第6～第8いずれかの発明において、前記酸素不透過性素材として、その前記紫外線硬化性層に接する側が、微細な凹凸を有するものであるものを使用することを特徴とするハードコート層を有するフィルムの製造方法に関するものである。

【0013】

【発明の実施の形態】

図1を引用しつつ説明すると、本発明のハードコート層を有するフィルム1は、基本的には、透明基材フィルム2上に、紫外線硬化性樹脂組成物の硬化物からなるハードコート層4が積層され、さらにハードコート層4上には、好ましくは滑り剤を含有する滑り層5が積層されたものである。（なお、以降も含めて、積層状態等における「上」、「上面」、もしくは「下」、「下面」は、図における上下に対応するものとする。）

透明基材フィルム2とハードコート層4との間には、両者の間の接着強度を向上させる目的で、図示のように、プライマー層3が介在してもよい。

ハードコート層4の表面は、種々の目的に合せた凹凸（もしくは微細な凹凸）6を有していてもよい。

【0014】

本発明のハードコート層を有するフィルム1の透明基材フィルム2としては、紫外線による劣化を防止する目的で、紫外線吸収剤が練り込まれて紫外線吸収性とされたもの、もしくはそうでないもののいずれも使用できる。

紫外線吸収剤が練り込まれた透明基材フィルム2を使用する場合、透明基材フィルム2側（図1では下面側）から紫外線を照射すると、練り込まれた紫外線吸収剤の特性に基づき、特定波長域の紫外線を吸収し、当該波長域の紫外線の透過が抑制される。

【0015】

透明基材フィルム2が紫外線吸収性とされたものである場合、ハードコート層4は、透明基材フィルム2が吸収する紫外波長域以外の紫外波長域で光重合を開始し得る光重合開始剤を含有した紫外線硬化性樹脂組成物を用いて形成されることが好ましい。

【0016】

透明基材フィルム2としては、視覚的な意味での透明性、平滑性を備え、異物の混入のないものが好ましく、また、加工上および使用上の理由で機械的強度があるものが好ましい。ディスプレイの前面に貼る等の場合には、ディスプレイの熱が伝わって来るような場合には、耐熱性があるものであることが好ましい。

【0017】

一般的に透明基材フィルム2として好ましいものは、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート、もしくはセルロースアセテートブチレート等のセルロース樹脂系、ポリエチレンテレフタレート（＝PET）等のポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリプロピレン、ポリメチルペンテン、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアセタール、ポリエーテルケトン、ポリメタクリル酸メチル、ポリカーボネート、もしくはポリウレタン等の熱可塑性樹脂のフィルムである。

【0018】

透明基材フィルム2としては、写真用フィルムの基材としてよく用いられるポリエステル樹脂フィルムや、透明性が高く光学的に異方性がないので、やはり写真用フィルムによく用いられるセルローストリアセテート（＝トリアセチルセルロース、またはTAC）フィルム等を使用することが、通常、特に好ましい。

厚みとしては、8～1000 μ m程度が好ましいが、板状のものの場合には、この範囲を超えてもよい。

【0019】

なお、これら熱可塑性樹脂のフィルムはフレキシブルで使いやすいものであるが、取り扱い時も含めて曲げる必要が全くなく、むしろ、剛度のある硬いものが望まれるときは、上記の樹脂の板、もしくはガラス板等の板状のものも使用できる。

【0020】

ところで、透明基材フィルム2用として上記した熱可塑性樹脂フィルムには、自身の耐候性を向上させる目的で、紫外線吸収剤を含有している場合があり、この種の目的で使用される、代表的な紫外線吸収剤であるベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤は、波長が340nm未満の紫外線を吸収し、この波長域は一般的な光重合開始剤に重合を開始させるのに有効な紫外線の波長域と重なるので、透明基材フィルム側からの紫外線照射の妨げとなる。

【0021】

透明基材フィルム2に紫外線吸収剤が練り込まれている場合、紫外線吸収剤としては、波長が340nmより長波長側の紫外線を吸収する吸収剤を含有するものを使用することが好ましい。

【0022】

上記の透明基材フィルム2には、その上に形成する層との接着性の向上のために、通常、行なわれる各種の処理、即ち、コロナ放電処理、酸化処理等の物理的な処理のほか、前記したように、アンカー剤もしくはプライマー剤と呼ばれる塗料の塗布を予め行なってプライマー層3を形成する等しておいてもよい。

【0023】

ハードコート層4は、本発明のハードコート層を有するフィルムの最表面の傷

付きが起きないよう、耐擦傷性を向上させるためのものである。

なお、後述するように、ハードコート層4は、ハードコート層4上に、主に薄膜状の種々の目的の層を形成したときにも、それらの層の表面の傷付きが起きないよう、耐擦傷性を向上させることができる。

【0024】

傷が付くのは、傷の原因となる物質との硬度の差によるためであり、場合によっては熱可塑性の樹脂を樹脂成分とする組成物で構成してもよいが、一般的には熱硬化性樹脂を樹脂成分とする組成物を硬化させたもので構成することがより好ましく、フレキシブルさを備えている点でポリウレタン樹脂等を樹脂成分とする組成物等を用いて構成することも可能である。

【0025】

より一層の耐擦傷性の向上を望む場合には、ハードコート層4を、アクリレート系等の紫外線硬化性樹脂組成物を紫外線の照射によって架橋硬化させたもので構成することが好ましい。

ハードコート層4のハードさとしては、JIS K5400で示す鉛筆硬度試験で「H」以上の硬度を示すことが好ましい。

【0026】

紫外線硬化性樹脂組成物としては、分子中に重合性不飽和結合または、エポキシ基を有するプレポリマー、オリゴマー、及び／又はモノマーを適宜に混合したものを使用することが好ましい。

【0027】

紫外線硬化性樹脂組成物中のプレポリマー、オリゴマーの例としては、不飽和ジカルボン酸と多価アルコールの縮合物等の不飽和ポリエステル類、ポリエステルメタクリレート、ポリエーテルメタクリレート、ポリオールメタクリレート、メラミンメタクリレート等のメタクリレート類、ポリエステルアクリレート、エポキシアクリレート、ウレタンアクリレート、ポリエーテルアクリレート、ポリオールアクリレート、メラミンアクリレート等のアクリレート、カチオン重合型エポキシ化合物が挙げられる。

【0028】

紫外線硬化性樹脂組成物中のモノマーの例としては、スチレン、 α -メチルスチレン等のスチレン系モノマー、アクリル酸メチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸メトキシエチル、アクリル酸ブトキシエチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸メトキシブチル、アクリル酸フェニル等のアクリル酸エステル類、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸メトキシエチル、メタクリル酸エトキシメチル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ラウリル等のメタクリル酸エステル類、アクリル酸-2-(N,N-ジエチルアミノ)エチル、アクリル酸-2-(N,N-ジメチルアミノ)エチル、アクリル酸-2-(N,N-ジベンジルアミノ)メチル、アクリル酸-2-(N,N-ジエチルアミノ)プロピル等の不飽和置換の置換アミノアルコールエステル類、アクリルアミド、メタクリルアミド等の不飽和カルボン酸アミド、エチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート等の化合物、ジプロピレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート等の多官能性化合物、及び／又は分子中に2個以上のチオール基を有するポリチオール化合物、例えばトリメチロールプロパントリチオグリコレート、トリメチロールプロパントリチオプロピレート、ペンタエリスリトールテトラチオグリコレート等が挙げられる。

【0029】

通常、紫外線硬化性樹脂組成物中のモノマーとしては、以上の化合物を必要に応じて、1種若しくは2種以上を混合して用いるが、紫外線硬化性樹脂組成物に通常の塗布適性を与えるために、前記のプレポリマー又はオリゴマーを5重量%以上、前記モノマー及び／又はポリチオール化合物を95重量%以下とするのが好ましい。

【0030】

紫外線硬化性樹脂組成物を塗布し、硬化させたときのフレキシビリティが要求されるときは、モノマー量を減らすか、官能基の数が1又は2のアクリレート

モノマーを使用するとよい。紫外線硬化性樹脂組成物を塗布し、硬化させたときの耐摩耗性、耐熱性、耐溶剤性が要求されるときは、官能基の数が3つ以上のアクリレートモノマーを使う等、紫外線硬化性樹脂組成物の設計が可能である。ここで、官能基が1のものとして、2-ヒドロキシアクリレート、2-ヘキシルアクリレート、フェノキシエチルアクリレートが挙げられる。官能基が2のものとして、エチレングリコールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレートが挙げられる。官能基が3以上のものとして、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート等が挙げられる。

【0031】

紫外線硬化性樹脂組成物を塗布し、硬化させたときのフレキシビリティや表面硬度等の物性を調整するため、紫外線硬化性樹脂組成物に、紫外線照射では硬化しない樹脂を添加することもできる。具体的な樹脂の例としては次のものがある。ポリウレタン樹脂、セルロース樹脂、ポリビニルブチラル樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ酢酸ビニル等の熱可塑性樹脂である。中でも、ポリウレタン樹脂、セルロース樹脂、ポリビニルブチラル樹脂等の添加がフレキシビリティの向上の点で好ましい。

【0032】

一般的な紫外線硬化性樹脂組成物には、光重合開始剤や光重合促進剤を添加する。光重合開始剤としては、一般的には、ラジカル重合性不飽和基を有する樹脂系の場合は、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、チオキサントン類、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル等を単独又は混合して用いる。また、カチオン重合性官能基を有する樹脂系の場合は、光重合開始剤として、芳香族ジアゾニウム塩、芳香族スルホニウム塩、芳香族ヨードニウム塩、メタセロン化合物、ベンゾインスルホン酸エステル等を単独又は混合物として用いる。

【0033】

光重合開始剤の配合量は、紫外線硬化性組成物100質量部に対し、0.1～10質量部である。ハードコート層4の厚みにもよるが、過度に配合すると、透

明基材フィルム2とハードコート層4との密着性を低下させることもある。

なお、光重合開始剤をプライマー層3に配合することにより、透明基材フィルム2とハードコート層4との密着性をさらに向上させることもできる。

【0034】

透明基材フィルム2が紫外線吸収性である場合、光重合開始剤としては、340nm以上、好ましくは350nm～450nmの波長域で反応し得るものを使用することが好ましい。

この下限値は、透明基材フィルム2が含有する可能性の高い紫外線吸収剤による吸収を考慮したものであり、340nm未満で反応し得る光重合開始剤を使用すると、反応が充分起こらない。また上限値を超えるものは、人間の目に見える吸収を持つために、ハードコート層4が着色して見える恐れがあるためである。

【0035】

例えば2, 4, 6-（トリメチルベンゾイル）-ジフェニルホスフィンオキサイド（ビーエーエスエフ（BASF）社製、商品名；ルシリン-TPOとして入手可能）は、上記した範囲の配合割合であれば、波長が375nm付近（350nm～400nm）の紫外線を利用して光重合を開始し得る光重合開始剤であり、特に好ましいものである。

また、ビス（2, 4, 6-（トリメチルベンゾイル）-ジフェニルホスフィンオキサイド（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ（株）製、商品名；イルガキュア819として入手可能）も、上記の2, 4, 6-（トリメチルベンゾイル）-ジフェニルホスフィンオキサイドとほぼ同様な性能を示すが、400nm～450nmの波長域でも反応性が高く、配合割合を少なくしないと、ハードコート層4が着色して見えるため、紫外線硬化性樹脂組成物100に対し、0.1～5の配合割合（質量基準）で使用することが好ましい。

さらにまた、2-メチル-1[4-（メチルチオ）フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ（株）製、商品名；イルガキュア907として入手可能）は、TACフィルムを基材とする際には、あまり有効でないものの、広い波長域に渡って、高い反応性を持つため、PETフィルム等を基材とする場合においては有効である。同様に、2-ベンジル-

2-ジメチルアミノ-1-(モルフォリノフェニル)-ブタノン-1(チバ・スペシャリティ・ケミカルズ(株)製、商品名;イルガキュア369として入手可能)は、さらに広い波長域で高い反応性を持つため、2-メチル-1[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オンを用いたときよりも、内部硬化性が優れ、塗膜厚みが厚い場合にも良好なハードコート層が得られる。

なお、上記の特に好ましい光重合開始剤に、その光重合開始機能を阻害しない範囲で、他の波長域で光重合を開始させる光重合開始剤を添加して併用することもできる。併用により硬化速度が上昇する等の利点が生じるからである。

【0036】

紫外線硬化性組成物には、次のような有機反応性ケイ素化合物を併用してもよい。例えば、その1は、一般式 $R_mSi(OR')_n$ で表せるもので、RおよびR'は炭素数1~10のアルキル基を表し、Rの添え字mとR'の添え字nとは、各々が、 $m+n=4$ の関係を満たす整数であり、有機反応性ケイ素化合物の2は、シランカップリング剤であり、また、有機反応性ケイ素化合物の3は、紫外線硬化性ケイ素化合物であり、さらにこれら以外のものもある。

【0037】

有機反応性ケイ素化合物の1である一般式 $R_mSi(OR')_n$ で表せるものとしては、具体的には、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ*i*s*o*-プロポキシシラン、テトラ*n*-プロポキシシラン、テトラ*n*-ブトキシシラン、テトラ*sec*-ブトキシシラン、テトラ*tert*-ブトキシシラン、テトラペンタエトキシシラン、テトラペンター*i*s*o*-プロポキシシラン、テトラペンター*n*-プロポキシシラン、テトラペンター*n*-ブトキシシラン、テトラペンター*sec*-ブトキシシラン、テトラペンター*tert*-ブトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリブトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、ジメチルメトキシシラン、ジメチルプロポキシシラン、ジメチルブトキシシラン、メチルジメトキシシラン、メチルジエトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン等が挙げられる。

【0038】

有機反応性ケイ素化合物の2のシランカップリング剤としては、具体的には、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメトキシシラン、N- β -(N-ビニルベンジルアミノエチル)- γ -アミノプロピルメトキシシラン・塩酸塩、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、アミノシラン、メチルメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、ビニルトリス(β -メトキシエトキシ)シラン、オクタデシルジメチル[3-(トリメトキシシリル)プロピル]アンモニウムクロライド、メチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン等が挙げられる。

【0039】

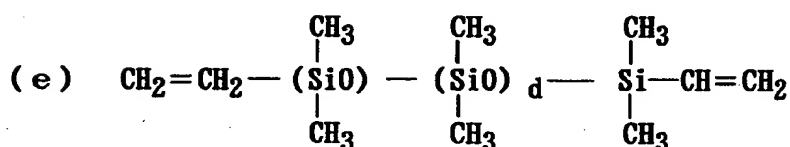
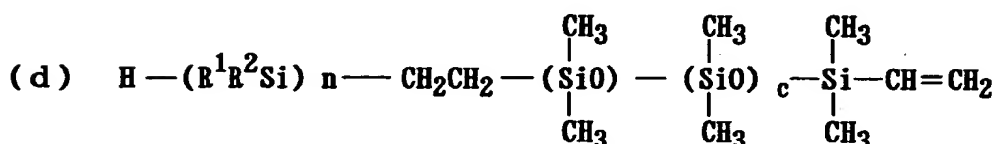
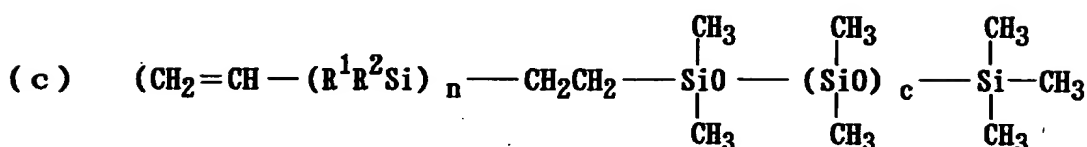
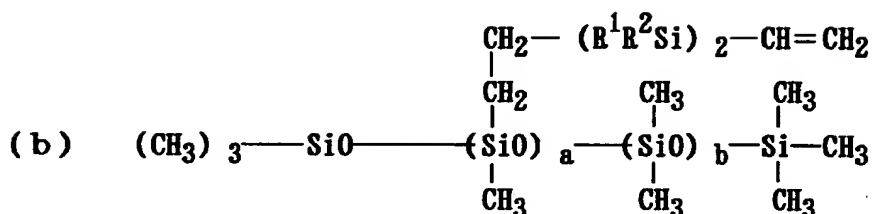
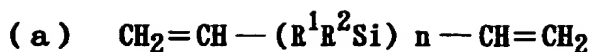
紫外線硬化性組成物に併用し得る有機ケイ素化合物の3の紫外線硬化性ケイ素化合物としては、具体的には、紫外線の照射によって反応し架橋する複数の官能基、例えば、重合性二重結合基を有する分子量5,000以下の有機ケイ素化合物が挙げられ、より具体的には、片末端ビニル官能性ポリシラン、両末端ビニル官能性ポリシラン、片末端ビニル官能ポリシロキサン、両末端ビニル官能ポリシロキサン、又はこれらの化合物を反応させたビニル官能性ポリシラン、もしくはビニル官能性ポリシロキサン等が挙げられる。

【0040】

より具体的には、次のような化合物である。

【0041】

【化 1】



上記 (a) ~ (e) の式中、 R^1 および R^2 は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基であり、 $a \sim d$ および n は、分子量が 5, 0 0 0 以下になる値である。

【0 0 4 2】

その他、紫外線硬化性組成物に併用し得る有機ケイ素化合物としては、3 - (メタ) アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3 - (メタ) アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン等の (メタ) アクリロキシシラン化合物等が挙げられる。

【0 0 4 3】

ハードコート層 4 は、以上のような組成物を用いて、公知のコーティング法により、透明基材フィルム 2 上に塗布し、塗布後、紫外線を選択して照射し、塗膜

を架橋硬化させる。

なお、必要に応じ、ハードコート層4が製品になった後に、紫外線による劣化を防止する目的で、光重合の開始を阻害しない範囲で、紫外線吸収剤を配合してもよい。

【0044】

ハードコート層4の厚みは、好ましくは0.5～30 μ m、より好ましくは2～15 μ mである。

ハードコート層を有するフィルム1の場合においても、また、反射防止フィルムの場合においても、ハードコート層4の厚みが薄すぎると、得られる表面の硬度や耐汚染性等の耐久性が不十分であり、また、厚すぎると、全体のフレキシブルさを低下させ、また、硬化に時間がかかる等、生産効率の低下をまねく。

【0045】

ハードコート層4の上面には、図1に示すように、凹凸6を形成することにより、表面の質感、もしくは反射防止性等を付与し、あるいは、反射防止フィルムの場合には、透明基材フィルム2側からのディスプレイの入射光を散乱させ、反射防止フィルムの特定の部分の輝度が高くなって不自然な「ぎらつき」を起こすのを緩和させることができる。

なお、図2～図4においては、作図の都合上、ハードコート層4上面の凹凸を描いてないが、ハードコート層4上には凹凸を有していてもよく、その場合、ハードコート層上の各層も、下層のハードコート層4の凹凸に沿った凹凸を有している。

【0046】

凹凸6の形成は、ハードコート層4を透明基材フィルム2上に塗布形成する際に、凹凸を有する型付け用フィルムで塗膜を被覆したまま固化させるか、形成された塗膜に型付け用ロール等の型付け手段を、必要に応じて加熱しつつ押し付けて行なうか、あるいは、剥離面に凹凸を有する剥離性基材上にハードコート層3を塗布形成して転写シートを作成し、その転写シートを用いて転写する等によればよいが、好ましくは、金属製等で、ハードコート層4を形成する際に紫外線硬化性樹脂組成物が付着しない性質を有し、かつ酸素不透過性素材からなるエンボ

ス板、もしくはエンボスロールを用いて行なうことが好ましい。

ところで、一般的な用途では、必ずしも、ハードコート層表面を凹凸状に形成する必要はないし、凹凸の程度も様々で、艶の異なる表面を得たいときは、平坦なものさえあり、フラットエンボスと言う言い方もあるくらいである。そこで、この明細書中、凹凸には、平坦なものも含めることとし、従って、エンボス版の凹凸、エンボス版によるエンボス加工も、そのような広義の「凹凸」に対応するものとする。

本発明においては、狭義の凹凸を付与する場合も、フラットな、極端な場合にはミラー面を形成する場合にも、酸素不透過性素材からなるエンボス板、もしくはエンボスロールで塗膜を被覆しつつ、透明基材フィルム側から紫外線を照射することが好ましい。

【 0 0 4 7 】

酸素不透過性素材としては、金属、プラスチック等を表面材とし、適宜に裏打した板状、もしくは内側を補強したロール状のものが使用でき、好ましくは薄いプラスチックフィルム以外のもので構成される。

塗膜に凹凸を付与する際の凹凸の程度は、凹凸の高低差が、好ましくは0. 2 ~ 1 0 μ m、より好ましくは3 μ m以下であり、ピッチが2 0 ~ 2 0 0 μ m程度がよく、R a が0. 1 0 ~ 0. 4 0 μ m、R z が1. 1 0 ~ 6. 0 0 μ m、S m が好ましくは1 0 ~ 7 0 μ m、より好ましくは2 0 ~ 5 0 μ mである。

いずれもJ I Sに定める表面粗さに関するもので、R a は算術平均粗さ、R z は1 0 点平均粗さ、S m は平均間隔である。

【 0 0 4 8 】

上記したように、本発明においては、透明基材フィルムが紫外線吸収剤を含有していても、透明基材フィルム側からの紫外線照射が可能であるため、金属製のエンボス板、もしくは金属製のエンボスロール等の酸素不透過性素材に密着させ、即ち酸素を遮断した状態で紫外線を照射でき、塗膜の硬化を高度に進めることができる。また、金属製のエンボス板、もしくは金属製のエンボスロールを使用すると、塗膜の付着が生じないので、プラスチックフィルムを使用して被覆した上から紫外線を照射する際のように、プラスチックフィルムが消耗品となる無駄

も生じない利点がある。

【0049】

ところで、ハードコート層4の硬化を透明基材フィルム2側からの紫外線照射により行なうと、透明基材フィルム2が含有する紫外線吸収剤の問題をクリアーしたとしても、透明基材フィルム2側から入射した紫外線は、透明基材フィルム2、および紫外線硬化性樹脂組成物の塗膜中を透過する際に、各々の中を透過した距離に応じて、次第に強度が減衰する。

従って、ハードコート層4をミクロ的に眺めたとき、図1で言えば、ハードコート層4の下側ほど、硬化が進んでいるのに対し、ハードコート層4の上側では下側に比べ、硬化の度合いが低くなる。

【0050】

このような硬化の度合いの差は、光重合開始剤の配合量の多少や、製品としたときの光安定性を増すための紫外線吸収剤の添加量にも影響される。

【0051】

そこで、第一義的には、透明基材フィルム2側から紫外線の照射を行なうが、その後、ハードコート層4側からも、紫外線の照射を行なって、硬化の度合いを高めることが好ましい。

後者のハードコート層4側からの照射を行なうときには、ハードコート層4が酸素不透過性素材で被覆されていることが好ましいが、すでに、透明基材フィルム2側からの紫外線照射により硬化が進んでいるので、酸素不透過性素材による被覆を省いても實際上、支障がない。

なお、ハードコート層4の硬化の度合いを高めるためのみであり、かつ、ハードコート層側からの紫外線照射が可能であれば、両側からの紫外線照射を同時に行なうこともできる。

【0052】

ハードコート層4の耐擦傷性を向上させるためには、硬化の度合いを向上させることとは別に、ハードコート層4上に滑り剤を含有する滑り層5を積層することが好ましい。

滑り層5を積層することによって、ハードコート層4の硬度が変わるものでは

ないが、ハードコート層5と、ハードコート4に触れるものとの間の摩擦力が低減されるので、見かけ上、耐擦傷性が向上するからである。

【0053】

滑り層5を構成するための滑り剤としては、シリコーン類、例えば、ジメチルシリコーンオイル、メチルヒドロジェンポリシロキサン、メチルフェニルシリコーンオイル、もしくは環状ジメチルポリシロキサン等のシリコーンオイルを使用することができる。

また、各種の変性シリコーンオイルも使用することができ、反応性シリコーンオイルとしては、アミノ変性、エポキシ変性、カルボキシル変性、カルビノール変性、メタクリル変性、メルカプト変性、もしくはフェノール変性等の、片末端反応性、異種官能基変性等のものが、また、非反応性シリコーンオイルとしては、ポリエーテル変性、メチルスチリル変性、アルキル変性、高級脂肪酸エステル変性、親水性特殊変性、高級アルコキシ変性、高級脂肪酸含有、もしくはフッ素変性のものが使用できる。

これらのシリコーンオイルは、いずれも滑り層に配合して効果を有するが、これらのうち、反応性シリコーンオイルよりも、非反応性シリコーンオイルを使用した方が添加効果が高く、好ましい。反応性シリコーンオイルは、紫外線硬化性樹脂組成物との反応により、ブリードアウトが抑制されるためと考えられる。また、ブリードアウトのしやすさの点で、非反応性シリコーンオイルの中でも、かさ高でない有機基を持ったものを用いることが好ましい。

このほか、フッ素系樹脂やワックス類を滑り剤として使用することができる。

【0054】

上記のシリコーン類等の滑り剤は、ハードコート層を構成するための紫外線硬化性樹脂組成物中、紫外線硬化性樹脂100部に対し、0.01～10部、好ましくは0.1～2部（「部」は質量基準である。）を配合することが好ましい。

滑り剤の配合量が下限未満であると、配合による耐擦傷性の向上効果が乏しくなり、また、上限を超えると、ハードコート層4形成時に、硬化が充分に行なわれない。

【0055】

ハードコート層 4 の形成を、上記のような滑り剤を含有する紫外線硬化性樹脂組成物を用いて行なうときは、先に、透明基材フィルム 2 側から紫外線を照射することにより、紫外線硬化性樹脂組成物中の紫外線硬化性樹脂が重合することにより、組成物中のシリコン類が、重合の起きた部分から次第に押し出され、結果として、ハードコート層 4 の上面（透明基材フィルム 2 のある側とは反対の面）側にブリードアウトする。

【 0 0 5 6 】

この種のシリコン類としては、紫外線硬化性樹脂組成物中での親和性も持っているものを選ぶことが普通であるので、上記のブリードアウトが起こっても、紫外線硬化性樹脂、もしくはその硬化物と、シリコン類とが明瞭な境界を有して分離することはなく、実際には、ハードコート層 4 表面に、紫外線硬化性樹脂の硬化物中にシリコン類が含有し、かつ、シリコン類の含有量が、上面（透明基材フィルム 2 のある側とは反対の面）側に近くなるほど多くなった、即ち、シリコン類の濃度の傾斜のある滑り層 5 が形成される。

【 0 0 5 7 】

滑り層 5 は、上面側ほど、紫外線硬化性樹脂の含有割合が低下するために、透明基材フィルム 2 側のみからの紫外線照射では、完全硬化しにくくなる。そこで、さらに、ハードコート層 4 の上面側から、紫外線を照射し、滑り層 5、および必要であれば、ハードコート層 4 の上側を硬化させる。

本発明のハードコート層を有するフィルム 1 においては、滑り層 5 の上面および上面近くにも紫外線硬化性樹脂の硬化物が僅かながら存在するので、シリコン類が滑り層 5 内によく保持されており、熱可塑性樹脂内にシリコン類が配合されている場合のように、経時的にシリコン類が失われることを減らす事ができる。

なお、この 2 回目の紫外線照射を行なうときは、すでに、照射を行なう側、即ち、ハードコート層 4 の上面側に、シリコン類が高濃度に存在するので、照射による硬化は、未反応の紫外線硬化性樹脂の多い、内側から進行するため、なお一層、シリコン類を表面に押し出すブリードアウトが起こる結果となり、2 回目の紫外線照射を行なうことにより、表面の滑り性がより一層向上する。

【 0 0 5 8 】

従って、シリコン類のブリードアウト、および滑り層の硬化を目的とするにせよ、加工の操作としては、透明基材フィルム 2 側からの紫外線照射、およびハードコート層上方からの紫外線照射の二つの紫外線照射を行なう。これら二つの紫外線照射は、前にも述べたように同時に行なってもよいが、より好ましくは、記載順に逐次行なう。

【 0 0 5 9 】

本発明のハードコート層 4 を有するフィルム 1 には、そのハードコート層 4 上に、屈折率を互いに異ならせた複数の層を積層して、ディスプレイ等の観察側にセットし使用するのに適した反射防止フィルムとすることができる。

【 0 0 6 0 】

図 2 ～ 図 4 は、そのような反射防止フィルムの代表例を示す断面図である。

まず、図 2 に示す反射防止フィルム 1 1 は、下側から、透明基材フィルム 2、プライマー層 3、およびハードコート層 4 を有しており、さらにハードコート層 4 上には、高屈折率層 7、および低屈折率層 8 が順に積層されている。

透明基材フィルム 2、プライマー層 3、およびハードコート層 4 の素材、形成方法は、図 1 を引用して説明したハードコート層を有するフィルム 1 におけるものと同じである。

【 0 0 6 1 】

なお、図示しないが、防汚層が最表面に積層されていてもよい。防汚層は、以降の図 3 および図 4 を引用して説明するケースにおいても、最表面に積層されていてもよい。また、プライマー層 3 は、以降の図 3 および図 4 を引用して説明するケースも含めて、積層を省略し得る。

【 0 0 6 2 】

図 3 に示す反射防止フィルム 1 1 は、上記の図 2 を引用して説明した反射防止フィルム 1 1 における、高屈折率層 7、および高屈折率層 8 の二種類の層を一組とすると、さらに繰返して合計で二組積層したものであり、好ましくは、防汚層が最表面に積層されたものである。

【 0 0 6 3 】

さらに、図4に示す反射防止フィルム11は、透明基材フィルム2、プライマー層3、およびハードコート層4が積層された積層体のハードコート層4上に、中屈折率層9、高屈折率層7、および低屈折率層8の各層が積層されたものである。

【0064】

高屈折率層7の素材および形成方法は、図2および図3に示す反射防止フィルム11において共通であり、低屈折率層8の素材、および形成方法についても図2および図3に示す反射防止フィルム11において共通である。以下に、図2および図3に示す反射防止フィルム11に関して、一括して説明する。

図4に示す反射防止フィルム1については、別途に説明する。

【0065】

高屈折率層7は、超微粒子、好ましくは屈折率が1.5以上の超微粒子が、バインダー樹脂中に分散した層からなるものか、もしくは同じ材料を用いてなる薄膜からなる。

【0066】

屈折率が1.5以上の超微粒子とは、素材的としては、例えばZnO（屈折率1.90、以下カッコ内の数値は屈折率を表す。）、TiO₂（2.3～2.7）、CeO₂（1.95）、Sb₂O₅（1.71）、SnO₂（1.997）、ITOと略して呼ばれることの多い酸化インジウム錫（1.95）、アンチモンドープの酸化インジウム錫、In₂O₃（2.00）、Y₂O₃（1.87）、La₂O₃（1.95）、Al₂O₃（1.63）、HfO₂（2.00）、もしくはZrO₂（2.05）等の酸化物である。

上記の屈折率が1.5以上の酸化物の超微粒子は、その平均粒径が2～100nmのものが好ましく、より好ましくは5～30nmである。

【0067】

列挙した超微粒子のうち、TiO₂を用いると、屈折率の制御のために必要な超微粒子の添加量が少なく済むと共に、バインダー樹脂分を相対的に増やせるので、高屈折率層の形成上、および得られる高屈折率層の硬度の点でも有利である。また、ZrO₂を用いると、ZrO₂は光学不活性であるため、高屈折率層7

の耐光性および耐湿熱性が非常に良好となり、特に好ましい。

【0068】

高屈折率層7は、前述したように、上記の超微粒子を、バインダー樹脂中に分散した層から構成することができる。具体的には、超微粒子をバインダー樹脂と共に塗料化してハードコート層4上に塗布するか、もしくは別体の転写シート上に転写層として構成しておき、ハードコート層4上に転写することにより積層する。

【0069】

バインダー樹脂としては、ハードコート層4を形成するための組成物中の樹脂成分を構成する樹脂として、先に挙げたものと同様、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、もしくは紫外線硬化性樹脂（有機反応性ケイ素化合物を含む）を使用すればよい。

バインダー樹脂としては、熱可塑性の樹脂も使用可能であるが、熱硬化性樹脂を使用することがより好ましく、もっと好ましいのが、紫外線硬化性樹脂を含む紫外線硬化性組成物を使用して塗料を構成する場合である。

【0070】

超微粒子、およびバインダー樹脂は、この他の添加剤と共に、必要に応じて、溶剤、希釈剤と共に混練して、塗料組成物を調製し、得られた塗料組成物を用いて、任意の塗布方法によりハードコート層4上、もしくは転写シート上に塗膜を形成し、組成物に応じた硬化の手段により硬化させる。

なお、塗料組成物の調製の際に、超微粒子の分散性向上の目的で、界面活性剤や分散性モノマー、ポリマー等を添加してもよい。

【0071】

高屈折率層7の好ましい厚みは、高屈折率層7中の超微粒子の種類、および後記する高屈折率層7を構成する金属の種類によって多少変動するが、全体としては60～180nm程度が適当である。

高屈折率層7の厚みが過大であっても、あるいは過小であっても、目的とする反射防止性が得られなくなるため、好ましくない。

【0072】

高屈折率層 7 中における超微粒子／バインダー樹脂比（質量比）は、高屈折率層 7 の屈折率として予め予定された値を実現するよう決定する。一例として、好ましい超微粒子である ZrO_2 を使用するときは、 ZrO_2 の屈折率が 2.05 であるので、バインダー樹脂として屈折率が 1.52 のものを使用したときは、超微粒子／バインダー樹脂比は、1／1.2 とすればよい。

この所定の比よりも超微粒子の割合が過小であると、得たい屈折率を実現できなくなり、反射防止性能を発揮することができないし、多すぎると、中屈折率層 8 の塗膜の硬度が不足する。特に、超微粒子の割合が多すぎる場合の支障が大きいので、もし、得たい屈折率の値が大きいときは、超微粒子の割合を増やすよりも、屈折率のより高い超微粒子を選択して使用する方がよい。

【0073】

また、高屈折率層 7 は、前記した屈折率が 1.5 以上の超微粒子の素材と同じ素材の蒸発源を使用し、スパッタリング、蒸着等の気相で薄膜形成したものであってもよい。

【0074】

低屈折率層 8 は、 SiO_2 からなる薄膜であり、蒸着法、スパッタリング法、もしくはプラズマ CVD 法等により形成されたものであるか、または SiO_2 ソルを含むソル液から SiO_2 ゲル膜を形成されたものである。

あるいは、低屈折率層 8 は、フッ素含有の、もしくはフッ素およびケイ素含有の紫外線硬化性樹脂組成物を塗布して紫外線を照射することにより、上記の高屈折率層 7 上に形成されたものであって、これらの形成方法を併用して形成されたものであってもよい。

【0075】

なお、低屈折率層 8 は、 SiO_2 以外にも、 MgF_2 の薄膜や、その他の素材でも構成し得るが、下層に対する密着性が高い点で、 SiO_2 薄膜を使用することが好ましい。

上記の手法のうち、プラズマ CVD 法によるときは、有機シロキサンを原料ガスとし、他の無機質の蒸着源が存在しない条件で行なうことが好ましく、また、被蒸着体である、高屈折率層 7 までを積層したフィルムをできるだけ低温度に維

持することが好ましい。

【0076】

低屈折率層 8 の厚みは、50～110 nm 程度が好ましく、より好ましくは、80～110 nm であり、この範囲より薄すぎても厚すぎても、反射防止機能が十分でないので、効果的な反射防止機能を得るため、この範囲であることが望ましい。

【0077】

SiO₂ からなる低屈折率層 8 には、未分解の有機シロキサンを含み、ケイ素に対して炭素が 0.1～0.2 残存するようにすることにより、反射防止フィルムの取り扱い上、好ましいフレキシビリティを有し、また下層との接着性の優れたものとすることができる。

このようにして形成された低屈折率層 8 は、水に対する表面の接触角が 40～180 度の SiO₂ からなり、粉塵の付着を防止する防汚効果の点でも好ましいものである。

【0078】

図 4 に示す反射防止フィルム 11 は、反射防止性をより効果的に与えるために、下側から中屈折率層 9、高屈折率層 7、および低屈折率層 8 の三層が、この順に積層されたものである。

ここにおける「中屈折率」、「高屈折率」、および「低屈折率」とは、図 4 に示すような、互いに屈折率の異なる三層が積層した場合の、三層間で比較したときの相対的なものであり、図 4 における「中屈折率」は、図 2 および図 3 を引用して説明した反射防止フィルム 11 における「高屈折率」に相当するものである。また、図 4 における「高屈折率」は、図 2 および図 3 を引用して説明した反射防止フィルム 11 における「高屈折率」よりも屈折率の高い、いわば「高々屈折率」のものである。

従って、中屈折率層 9、高屈折率層 7、および低屈折率層 8 の三層は、同じ順に高屈折率層、高々屈折率層、および低屈折率層と言い換えることもできる。

【0079】

従って、図 4 を引用しての以下の説明における中屈折率層 9 は、図 2 および図

3を引用して説明した反射防止フィルム11における高屈折率層7と構成が同じであり、また、図4を引用しての以下の説明における低屈折率層8は、図2および図3を引用して説明した反射防止フィルム11における低屈折率層8と構成が同じであるので、いずれも説明を省略する。

【0080】

そこで、図4を引用しての説明における、いわば、高々屈折率層である、高屈折率層7について説明する。

この図4における高屈折率層7は、合金の薄膜から構成されるか、もしくは同じ合金の超微粒子が、バインダー樹脂中に分散した層からなるものであり、合金を構成する金属としては、Fe、Ni、Cr、Ti、Hf、Zn、Zr、Mo、もしくはTaを用いる。

【0081】

高屈折率層7は、合金を素材とするため、導電性を有しており、反射防止フィルム11に帯電防止性を与える。また、これら合金の薄膜は可視光を吸収し、過度に厚いと光の透過度を低下させるので、厚みとしては1nm～10nmが好ましい。

高屈折率層7は、蒸着法、スパッタリング法、もしくはプラズマCVD法等により形成することができる。

【0082】

以上の説明における高屈折率層7、低屈折率層8、および中屈折率層9の各層の形成は、大別すると、蒸着やスパッタリング等の気相で薄膜形成する手法か、もしくは、それ以外の手法、特にコーティングによって行なわれる。

高屈折率層7を気相で薄膜形成し、低屈折率層8をコーティングによる等、各々の層を異なる手法で形成してもよいが、いずれの層も気相で薄膜形成すれば、性能のよい反射防止フィルムを得ることができるし、また、いずれの層もコーティングで形成すれば、気相で薄膜形成するのにくらべ、はるかに効率良く、安価な装置を用いての形成が可能になる。

なお、コーティングによる形成のうちには、直接、対象物にコーティングする以外に、一旦、別の仮基材上にコーティングして得られる皮膜を、転写により積

層することとも含まれる。

【0083】

本発明のハードコート層を有するフィルム1、および反射防止フィルム11は、既に述べたように、最上層に防汚層を有していてもよい。

防汚層は、これらハードコート層を有するフィルム1、もしくは反射防止フィルム11の表面に、ごみや汚れが付着するのを防止し、あるいは付着しても除去が容易になるように形成される。

【0084】

具体的には、ハードコート層を有するフィルム1、もしくは反射防止フィルム11の透明性や反射防止機能を低下させない範囲で、フッ素系界面活性剤等の界面活性剤、フッ素系樹脂を含む塗料、シリコンオイル等の剥離剤、もしくはワックス等をごく薄く、光学性能を変えない程度に塗布する。余剰分は、拭き除去してもよい。

防汚層は、このように、必要の都度等、塗布して形成してもよいが、恒久的な層として形成してもよい。防汚層の厚みとしては、1～20nm程度が好ましい。

【0085】

なお、ハードコート層を有するフィルム1が最表面に滑り層5を有している場合は、滑り層5の形成の目的が耐擦傷性の向上であるにせよ、防汚性をも付与するため、別層としての防汚層を設けなくてもよい。

【0086】

【実施例】

(実施例1)

透明基材として、厚み80 μ mのトリアセチルセルロースフィルム（以降、TACフィルムと言う。）を用い、ロールコーティングにより、アクリル樹脂系のプライマー塗装を0.5g/m²塗工し、80度の温度で30秒間乾燥して、プライマー層を形成した。

このTACフィルムには、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤が練り込んであり、波長390nm～380nmでは50%以上の光を、また、波長380nm未満では90%以上の光を、吸収するものである。

なお、プライマー層には、2, 4, 6-（トリメチルベンゾイル）-ジフェニルホスフィンオキサイドが樹脂成分100に対し、4の割合で含まれているが、紫外線吸収剤は含んでいない。

【0087】

ハードコート層形成用組成物として、DPHA（ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート）／DPPA（ジペンタエリスリトールペンタアクリレート）／TMPTA（トリメチロールプロパントリアクリレート）＝3／2／5（質量比、以降においても、特に断らない限り、比は質量比）のモノマー混合物（以降において、モノマー混合物とは、この組成のものを指す。）に対し、光重合開始剤として、2, 4, 6-（トリメチルベンゾイル）-ジフェニルホスフィンオキサイド（ビーエーエスエフ（BASF）社製、商品名；ルシリン-TPOを使用。）を、モノマー混合物100部に対し、光重合開始剤が4部になるよう、また、ポリエーテル変性シリコーン（ビックケミー社製、品番；BYK307）を、上記モノマー混合物100部に対し、ポリエーテル変性シリコーンが1.5部になるよう、配合したものを、上記基材のプライマー層を形成した上に、リバースロールコーティング法により、厚みが10 μ mになるよう塗布した。

【0088】

塗布後、塗布面に、表面がCr製で、かつ微細凹凸面を有するエンボス版を、その微細凹凸面側が接するようにして重ね、重ねた状態で、基材側より、365nmより長波長を含む紫外線を500mJ照射して、塗膜を硬化させ、その後、エンボス版を剥離して除去し、除去後、塗布面側から、365nmより長波長を含む紫外線を200mJ照射して、表面に微細な凹凸が再現され、耐擦傷性の高いハードコート層を有するフィルムを得た。

なお、紫外線の照射強度は、以降も含めて、紫外線強度計（東レテクノ（株）製、品番；UV300H）を使用して測定した値である。

【0089】

（実施例2）

ハードコート層形成用組成物における光重合開始剤の配合量を、モノマー混合物100部に対し、2, 4, 6-（トリメチルベンゾイル）-ジフェニルホスフ

インオキサイド（ビーエーエスエフ（BASF）社製、商品名；ルシリンーTP
Oを使用。）を2部、および1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケト
ン（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ（株）製、商品名；イルガキュア184
を使用）を3部に変更し、また、シリコーンを変更してエチレンオキサイド／ブ
ロピレンオキサイド変性シリコーン（日本ユニカー製、L7001）を0.3部
配合したものを扱い、エンボス版としては、フラット版を用いた以外は、実施例
1と同様にして、基材がTACフィルムであり、表面がクリア面となった、耐擦
傷性の高いハードコート層を有するフィルムを得た。

【0090】

（実施例3）

基材として、厚み80 μ mのポリエチレンテレフタレート（以降においてPE
Tと言う。）フィルムを用い、実施例1におけるのと同様にして、プライマー層
を形成した。このPETフィルムは、紫外線照射に実質上支障となる紫外線吸収
剤を含有していない。

【0091】

ハードコート層形成用組成物としては、モノマー混合物100部に対し、光重
合開始剤として、2-メチル-1[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフ
オリノプロパン-1-オン（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ（株）製、商品
名；イルガキュア907を使用）を2部、および2-ヒドロキシ-2-メチル-
1-フェニルプロパン-1-オン（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ（株）
製、商品名；ダロキュア1173を使用）を2部、並びにシリコーン類として、
ポリエーテル変性シリコーンオイル（信越化学工業（株）製、KF618）を1
部配合したものを扱い、基材に対して、実施例1と同様にして、塗布を行ない、
エンボス版と接触させ、また、紫外線照射を行なった。

【0092】

紫外線照射は、基材側より、365nmより長波長を含む紫外線を60mJ照
射して、塗膜を硬化させ、その後、エンボス版を剥離して除去し、除去後、塗布
面側から、365nmより長波長を含む紫外線を300mJ照射して、表面に微
細な凹凸が再現され、耐擦傷性の高いハードコート層を有するフィルムを得た。

【 0 0 9 3 】

(比較例 1)

実施例 2 におけるのと同様、基材としての T A C フィルムにプライマー層を形成し、ハードコート層形成用組成物としては、実施例 2 のものにおけるシリコーン類のみ変更したものを準備した。

シリコーン類としては、実施例 2 における、エチレンオキサイド／プロピレンオキサイド変性シリコーン（日本ユニカー製、L 7 0 0 1）0. 3 部に替えて、ポリエーテル変性シリコーンオイル（信越化学工業（株）製、K F 6 1 8）1 部を配合した。

【 0 0 9 4 】

上記のハードコート層形成用組成物を用いて、実施例 2 におけるのと同様に塗布を行ない、フラット版をエンボス版として使用して接触させ、また、紫外線照射を行なった。

紫外線照射は、基材側より、3 6 5 n m より短波長を含む紫外線を 1 8 0 0 m J 照射して、塗膜を硬化させ、その後、フラット版を剥離して除去し、除去後、塗布面側から、3 6 5 n m より短波長を含む紫外線を 3 0 0 m J 照射して、表面がクリア面となったハードコート層を有するフィルムを得た。

得られたものは、同等の耐擦傷性は得られたものの、照射した紫外線量が過度であったため、硬化に要する照射線量が大きくなり、そのため、耐熱性、耐湿熱性、および耐光性等の耐久性が低下したものであった。これらの耐久性の低下は短波長の紫外線によるものと考えられる。

【 0 0 9 5 】

(比較例 2)

基材としての T A C フィルムにプライマー層を形成し、ハードコート層形成用組成物として、モノマー混合物 1 0 0 部に対し、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ（株）製、商品名；イルガキュア 1 8 4 を使用）を 6 部、また、シリコーンとして、ポリエーテル変性シリコーン（ビックケミー社製、B Y K 3 0 7）を 1. 5 部配合したものをを用い、塗布、エンボス版との接触、および紫外線照射を行なった。

【0096】

紫外線照射は、基材側より、365nmより長波長を含む紫外線を500mJ照射して、塗膜を硬化させ、その後、エンボス版を剥離して除去し、表面に微細な凹凸が再現されたハードコート層を有するフィルムを得た。

なお、この比較例においては、その後の塗布面側からの紫外線照射を行なわなかった。

この例では、エンボス版除去後の紫外線照射を行なわなかったもので、得られたものの表面の滑り性が不十分であり、耐擦傷性も不十分であった。

【0097】

(比較例3)

基材としてのTACフィルムにプライマー層を形成し、ハードコート層形成用組成物として、モノマー混合物100部に対し、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(チバ・スペシャリティ・ケミカルズ(株)製、商品名; イルガキュア184を使用)を5部、また、シリコンとしては、エチレンオキサイド/プロピレンオキサイド変性シリコン(日本ユニカー製、L7001)0.3部を配合したものを扱い、塗布、フラット版との接触、および紫外線照射を行なった。

【0098】

紫外線照射は、基材側より、365nmより長波長を含む紫外線を1800mJ照射して、塗膜を硬化させ、その後、フラット版を剥離して除去し、除去後、塗布面側から、365nmより長波長を含む紫外線を300mJ照射して、表面に微細な凹凸が再現されたハードコート層を有するフィルムを得た。

このものでは、光重合開始剤として、TACフィルムが含有する紫外線吸収剤により吸収されない波長で、有効に光重合を開始し得るものが配合されていないため、一見、硬化しているように見えるものの、耐擦傷性が低いものであった。

【0099】

(比較例4)

基材としてのPETフィルムにプライマー層を形成し、ハードコート層形成用組成物として、モノマー混合物100部に対し、2-ヒドロキシ-2-メチル-

1-フェニルプロパン-1-オン（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ（株）製、商品名；ダロキュア1173を使用）を2部、また、シリコンとして、ポリエーテル変性シリコンオイル（信越化学工業（株）製、KF618）を1部配合したものを、塗布、エンボス版との接触、および紫外線照射を行なった。

【0100】

紫外線照射は、基材側より、365nmより長波長を含む紫外線を500mJ照射して、塗膜を硬化させ、その後、エンボス版を剥離して除去し、除去後、塗布面側から、365nmより長波長を含む紫外線を300mJ照射して、表面に微細な凹凸が再現されたハードコート層を有するフィルムを得た。

この例では、実施例3におけるハードコート層形成用組成物から、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ（株）製、商品名；イルガキュア907を使用）を省いているので、含有する光重合開始剤の重合開始波長域と照射に用いた紫外線の波長とが一致しない上、開始に丁度よい波長域の紫外線がPETフィルムにより吸収されるため、基材側からの紫外線の照射量を、実施例3の場合にくらべて格段に増やすことにより、一見、硬化しているように見える状態のものを得たものの、耐擦傷性が低いものしか得られなかった。

【0101】

以上の実施例1～3、および比較例1～4で得られたハードコート層を有するフィルムの耐擦傷性を、耐熱性、耐湿熱性、および耐光性と共に評価した結果を「表1」に示す。

【0102】

ただし、耐擦傷性は、#0000のスチールウールを 2 kg/cm^2 の荷重をかけて往復させたときの往復回数と、その往復回数後の外観で示し、記号の◎はその往復回数の後、目視にて傷がないもの、○はその往復回数で数個の傷が生じたもの、×は傷が甚だしかったものを示す。

耐熱性は、温度；80℃で500時間の試験後の塗膜密着性を、耐湿熱性は、温度；60℃、相対湿度；95%で500時間の試験後の塗膜密着性を、また、

耐光性は、フェードメーターで、ブラックパネル温度；63℃の条件で紫外線にさらした後、上記の初期密着性と同様な方法により評価した際の耐光性試験の時間（hr）と、その時間経過後の塗膜密着性を示す。

耐熱性、耐湿熱性、および耐光性の評価における塗膜密着性は、表面に縦横共1mm間隔の切り目を設けて、合計100個のマス目を形成した上にセロハン粘着テープを貼って、連続5回剥離を行なった後の状態を観察したもので、記号の◎は、カッターの切れ目に沿った部分においても、また基盤目の部分においても剥離せず良好なことを、○は、カッターの切れ目に沿った部分には剥離があるが、基盤目の部分には剥離がなく良好なことを、また、×は、カッターの切れ目に沿った部分、および基盤目の部分の両方において剥離が生じたことを示す。

【0103】

【表1】

	耐擦傷性 (往復回数)	耐熱性	耐湿熱性	耐光性 (hr)
実施例1	120 ◎	◎	◎	100 ◎
実施例2	120 ◎	◎	◎	100 ◎
実施例3	120 ◎	◎	◎	50 ◎
比較例1	120 ○	×	◎	25 ×
比較例2	30 ◎	◎	◎	50 ◎
比較例3	1 ×	×	×	25 ×
比較例4	20 ○	◎	◎	25 ◎

【0104】

【発明の効果】

請求項1の発明によれば、透明基材フィルム上に、透明基材フィルムが吸収する紫外波長域以外の紫外波長域で光重合を開始し得る光重合開始剤を使用して形成したハードコート層を有している上、最上層に滑り層を有しているため、外力が加えられても、表面の摩擦が小さく、傷が付きにくい効果があり、見かけ上の耐擦傷性の高いハードコート層を有するフィルムを提供できる。

請求項2の発明によれば、請求項1の発明の効果に加え、滑り層が、表面に近いほど滑り剤の含有量が多い滑り層からなっているため、滑り剤の配合量が少な

くても、十分な滑り効果を挙げることが可能なハードコート層を有するフィルムを提供できる。

請求項3の発明によれば、請求項1または請求項2の発明の効果に加え、入手が容易で、取り扱いやすく、化学的にも安定なシリコンが配合された、滑り性が安定したハードコート層を有するフィルムを提供できる。

請求項4の発明によれば、請求項1～3いずれかの発明の効果に加え、透明基材フィルムに練り込まれることの多い紫外線吸収剤の吸収波長域を避けて、例えば波長が360nm以上の紫外線を使用して製造するのに適したハードコート層を有するフィルムを提供できる。

請求項5の発明によれば、表面に微細な凹凸が形成されたことにより、ディスプレイの前面に配置した際に、ディスプレイ表面に映り込む、外光の反射光を拡散させ、視認性を向上させることが可能なハードコート層を有するフィルムを提供できる。

請求項6の発明によれば、塗膜を酸素不透過性素材で被覆し、透明基材フィルム側から紫外線照射を行ない、その後、塗膜側からも紫外線照射を行なうので、硬化をより完全に行なうことが可能なハードコート層を有するフィルムの製造方法を提供できる。

請求項7の発明によれば、請求項6の発明の効果に加え、塗膜を形成させるための紫外線硬化性の塗膜中に滑り剤を配合することにより、紫外線照射の過程において、滑り剤をブリードアウトさせることができるので、表面に滑り剤を有効に配置することが可能なハードコート層を有するフィルムの製造方法を提供できる。

請求項8の発明によれば、請求項6または7の発明の効果に加え、透明基材フィルムに練り込まれることの多い紫外線吸収剤の吸収波長域を避けて、例えば波長が360nm以上の紫外線を使用して行なえるハードコート層を有するフィルムの製造方法を提供できる。

請求項9の発明によれば、請求項6～8いずれかの発明の効果に加え、硬化を有効に行なわせるために塗膜を被覆する酸素不透過性素材の、塗膜に接する側を利用して、所望の凹凸を形成することが可能なハードコート層を有するフィルム

の製造方法を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

ハードコート層を有するフィルムの断面図である。

【図2】

高屈折率層と低屈折率層を積層した反射防止フィルムの断面図である。

【図3】

高屈折率層、低屈折率層を二重に積層した反射防止フィルムの断面図である。

【図4】

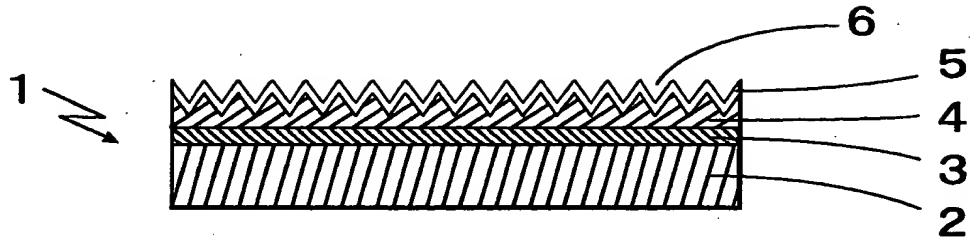
中屈折率層、高屈折率層、低屈折率層を積層した反射防止フィルムの断面図である。

【符号の説明】

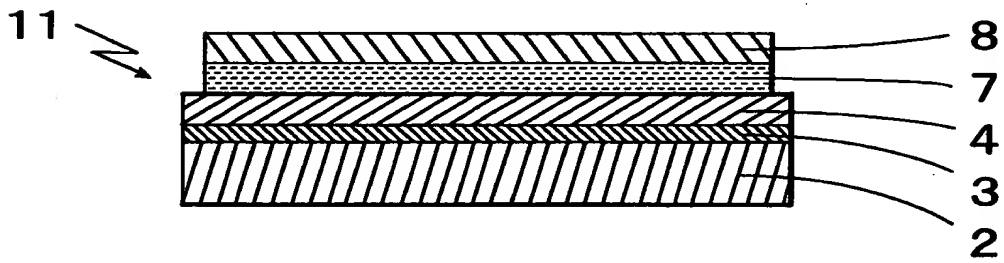
- 1 ハードコート層を有するフィルム
- 2 透明基材フィルム
- 3 プライマー層
- 4 ハードコート層
- 5 滑り層
- 6 凹凸
- 7 高屈折率層
- 8 低屈折率層
- 9 中屈折率層

【書類名】 図面

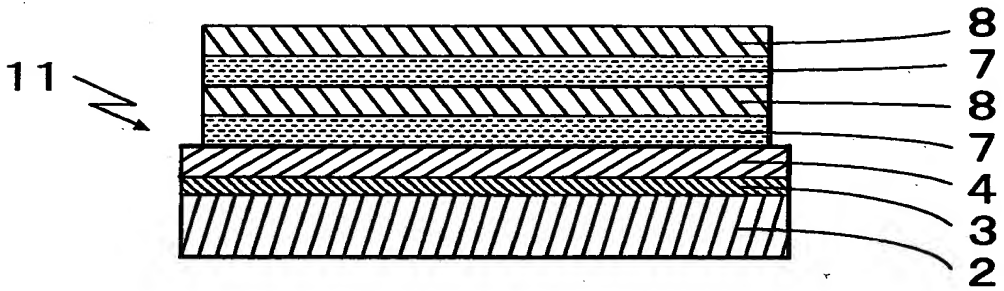
【図 1】



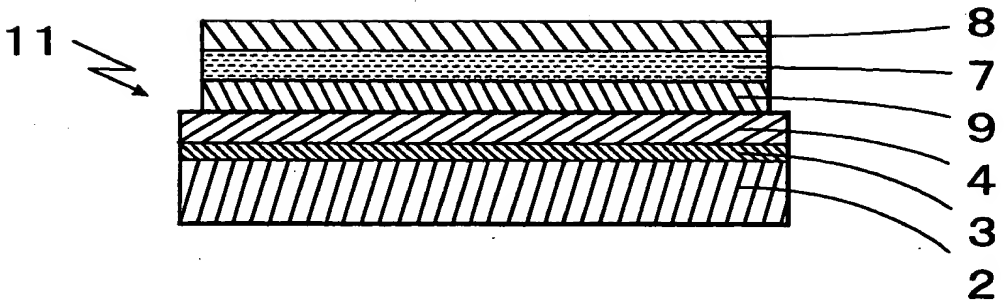
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 表面の硬度が高く、しかも、見かけの耐擦傷性が向上したハードコート層を有するフィルムを提供することを課題とするものである。また、適用する滑り剤がハードコート層内に分布して、充分、効果を発揮できない点を改善することを課題とするものである。さらに、このようなハードコート層を有するフィルムを効率よく製造し得る製造方法を提供することを課題とするものである。

【解決手段】 ハードコート層を有するフィルム 1 を、透明基材フィルム 2 上に所望によりプライマー層 3 を介してハードコート層 4、および滑り層 5 を積層した構造とすることにより、また、透明基材フィルムに、滑り剤を含有する紫外線硬化性樹脂組成物を塗布し、酸素不透過性素材からなるエンボス版と接触させつつ、透明基材フィルム側より紫外線照射し、エンボス版から剥離した後に、塗膜面側からも紫外線照射して、滑り剤をブリードアウトさせることにより、課題を解決することができた。

【選択図】 図 1

特2000-354367

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2000-354367
受付番号	50001500283
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0090
作成日	平成12年11月22日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成12年11月21日

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002897]

1. 変更年月日	1990年 8月27日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
氏 名	大日本印刷株式会社